Langkettige Mono- und Dicarbonsäuren

(Auszug)

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Christian Huhn
aus Pirna-Rottwerndorf

Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstraße
1965
1964

1966 № 20

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 22.Juli 1964

Dekan:	Universitätsprofessor Dr. H. Behrens
Berichterstatter:	Universitätsprofessor Dr. E. Buchta
Berichterstatter:	Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Sonderdrucke aus Justus Liebigs Annalen der Chemie
der Bände 686 und 687

SONDERDRUCK AUS
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

Über die Darstellung langkettiger Carbonsäuren unter Verwendung von Vinyl-[ω-alkoxycarbonyl-alkyl]-ketonen, V

Dioxo- und Trioxo-stearinsäuren mit 1.4-ständigen Oxo-Gruppen und Stearinsäure

von Emil Buchta und Christian Huhn

Herrn Professor Dr.A. Steinhofer, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, aus Anlaß des 100jährigen Firmenjubiläums gewidmet

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Liebigs Ann. Chem. **686**, 77–87 (1965)

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM/BERGSTR

Über die Darstellung langkettiger Carbonsäuren unter Verwendung von Vinyl-[ω-alkoxycarbonyl-alkyl]-ketonen, V[1]

DIOXO- UND TRIOXO-STEARINSÄUREN MIT 1.4-STÄNDIGEN OXO-GRUPPEN UND STEARINSÄURE

von EMIL BUCHTA und CHRISTIAN HUHN[2]

Herrn Professor Dr.A. Steinhofer, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, aus Anlaß des 100jährigen Firmenjubiläums gewidmet

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 27. November 1964

Die durch substituierende Addition von Vinyl-[ω-methoxycarbonyl-alkyl]-ketonen (IIa—d) an 2-Alkyl-furane (Ia—d) erhaltenen 2-Alkyl-5-[3-oxo-ω-methoxycarbonyl-alkyl]-furane (IIIa—d) werden nach HUANG-MINLON zu den Carbonsäuren IVa—d reduziert, deren saure Ringspaltung 10.13-, 9.12-, 8.11- und 7.10-Dioxo-stearinsäure (Va—d) liefert. Zur Darstellung von 7.10.13-, 6.9.12-, 5.8.11- und 4.7.10-Trioxo-stearinsäure (VIIa—d) werden die Addukte IIIa—d durch Methanol/konz. Salzsäure (1 : 1) aufgespalten, wobei Methylester/Säure-Gemische entstehen, die mit 20-proz. Na_2CO_3-Lösung getrennt werden. Die Verseifung der Methylester geschieht mit Aceton/konz. Salzsäure. Zur Umwandlung der einzelnen Dioxo- und Trioxo-stearinsäuren in Stearinsäure (IX) werden daraus die Bis- bzw. Tris-äthylendithio-ketal-methylester (VIa—d bzw. VIIIa—d, CO_2CH_3 statt CO_2H) dargestellt, die durch Kochen mit Raney-Nickel in Benzol/Methanol entschwefelt und anschließend verseift werden.

Im Rahmen von Versuchen zur Synthese von Steroiden und von Arbeiten über polycyclische Verbindungen untersuchten BUCHTA und BAYER[3] die MICHAEL-Addition von 2-Oxo-cyclohexan-carbonsäure-äthyl(und methyl)ester und 2-Oxo-cyclopentan-carbonsäure-äthylester bzw. 1-Oxo-tetralin-carbonsäure-(2)-äthylester und 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(2)-methylester mit Vinyl-[2-methoxycarbonyl-äthyl]-keton (IId). Die große Reaktionsfreudigkeit von IId gab Veranlassung zu Versuchen mit anderen CH-aciden Verbindungen. BUCHTA, BAYER und HEINZ[4] bauten über die Additionsverbindungen von

[1] IV. Mitteilung: E. BUCHTA und F. FUCHS, Naturwissenschaften **48**, 454 (1961); Liebigs Ann. Chem. **655**, 81 (1962).

[2] Teil der Dissertation CH. HUHN, Univ. Erlangen-Nürnberg 1964; s. auch Diplomarbeit CH. HUHN, Univ. Erlangen-Nürnberg 1962, und Vortrag von E. BUCHTA im Institut für Organische Chemie der Univ. Iaşi (Rumänien) am 13. 9. 1963.

[3] Teil der Diplomarbeit und Dissertation W. BAYER, Univ. Erlangen 1956 bzw. 1958; s. auch Vortrag von E. BUCHTA auf dem XVI. Internat. Kongreß für reine und angewandte Chemie in Paris am 22. 7. 1957; E. BUCHTA und W. BAYER, Naturwissenschaften **45**, 440 (1958).

[4] E. BUCHTA, W. BAYER und G. HEINZ, Naturwissenschaften **45**, 439 (1958); Teil der Dissertationen W. BAYER bzw. G. HEINZ, Univ. Erlangen 1958 bzw. 1959.

IIb–d mit einfach substituierten Malonsäurediäthylestern α-substituierte Kork-, Azelai und Sebacinsäuren auf. BUCHTA und Mitarbeiter[5] konnten dieses Verfahren zur Darstellu langkettiger Carbonsäuren wesentlich erweitern, indem sie zur Adduktbildung mit d Vinylkomponenten Furane und Pyrrole mit einer oder zwei freien α-Stellung(en) verwe deten. Durch hydrolytische Furanringspaltung oder durch Öffnung des Pyrrolrings m $NH_2OH \cdot HCl/NaHCO_3$ zu Oligooxo-mono- und -dicarbonsäuren entstanden schließlich d Fettsäuren. Sie erhielten Monocarbonsäuren bis zu einer Kettenlänge von 17 C-Atomen u Dicarbonsäuren bis zu 27 C-Atomen. Die vorliegende Arbeit fußt auf diesen Ergebnisse

Dioxo- und Trioxo-stearinsäuren mit 1.4-ständigen Oxo-Gruppen haben ein gew ses Interesse. Für die Chemotherapie, nachdem NICHOLS und SCHIPPER[6] gefund haben, daß der β-Dimethylamino- und der β-Diäthylamino-äthylester der 9.12-Diox stearinsäure (Vb) das Wachstum von *Bacillus subtilis*, *Diplococcus pneumoniae* *Escherichia coli*, *Micrococcus pyrogenes* und *Proteus vulgaris* hemmen. Für den physi logischen Chemiker, der ihren Abbau im tierischen Organismus untersuchen kan und schließlich für den Organiker, der prüfen wird, ob sie zur Darstellung der C Säuren vom Typus der Öl- und Linolsäure geeignet sind.

DIOXOSTEARINSÄUREN

Wir kamen zur 10.13-, 9.12-, 8.11- und 7.10-Dioxo-stearinsäure V (a–d) in ein dreistufigen Reaktionsfolge. In der ersten werden die nach der Methode von PAU gewonnenen 2-Alkyl-furane I (a–d) und die Vinylverbindungen II (a–d) addie Dann wird nach HUANG-MINLON reduziert, wobei unter gleichzeitiger Verseifung d Säuren IV (a–d) entstehen, die schließlich der hydrolytischen Ringöffnung unterwo fen werden.

Die Darstellung der Furanderivate III (a–d) geschieht nach dem Schema d substituierenden Addition. SCHERLIN und Mitarbeiter[8] berichteten erstmals darüb und von ALDER und SCHMIDT[9] liegen eingehende Untersuchungen vor. Sie fand daß außer der von den russischen Autoren verwendeten wäßrigen SO_2-Lösung au konz. Salzsäure, 50-proz. Schwefelsäure, Benzolsulfochlorid, *p*-Toluolsulfochlor und Dimethylsulfat katalytisch wirken. Als Beispiele wurden die Additionsverbi dungen aus Sylvan mit Methyl-vinyl-keton, Phenyl-vinyl-keton und Crotonaldehy sowie aus Furan mit Methyl-vinyl-keton beschrieben.

---

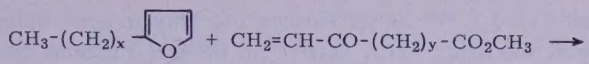
[5] [5a] E. BUCHTA und W. BAYER, Naturwissenschaften **46**, 14 (1959); Teil der Dissertatio W. BAYER, Univ. Erlangen 1958. — [5b] Diplomarbeit und Dissertation W. REIN, Uni Erlangen 1958 bzw. 1960. — [5c] E. BUCHTA und F. FUCHS, Liebigs Ann. Chem. **655**, 8 (1962); Diplomarbeit und Dissertation F. FUCHS, Univ. Erlangen-Nürnberg 1960 bz 1962. — [5d] Diplomarbeit P. PFÜLLER, Univ. Erlangen-Nürnberg 1963. — [5e] Diplomarb A. LAMPRECHT, Univ. Erlangen-Nürnberg 1965.

[6] J. NICHOLS und E. S. SCHIPPER, Amer. Pat. 2822369 v. 4. 2. 1958, Ethicon, Inc. [C. A **52**, 11898 (1958)].

[7] R. PAUL, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 2227 (1935), und zwar S. 2231.

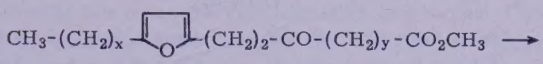
[8] S. M. SCHERLIN, A. J. BERLIN, T. A. SSEREBRENNIKOWA und F. E. RABINOWITSCH, [Che J. Ser. A, J. allg. Chem.] **8**, 7 (1938) [C. **1939** I, 1969].

[9] K. ALDER und C.-H. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 183 (1943).



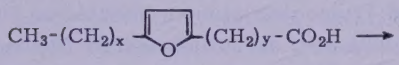
I(a-d) II(a-d)

a: x = 4 c: x = 6 a: y = 5 c: y = 3
b: x = 5 d: x = 7 b: y = 4 d: y = 2



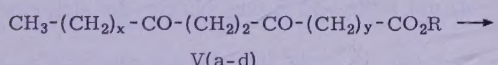
III(a-d)

a: x = 4, y = 5 c: x = 6, y = 3
b: x = 5, y = 4 d: x = 7, y = 2



IV(a-d)

a: x = 4, y = 8 c: x = 6, y = 6
b: x = 5, y = 7 d: x = 7, y = 5



V(a-d)

a : x = 4, y = 8, R = H b : x = 5, y = 7, R = H
c_1: x = 6, y = 6, R = H c_2: x = 6, y = 6, R = CH_3
d_1: x = 7, y = 5, R = H d_2: x = 7, y = 5, R = CH_3

Wir lagerten die 2-Alkylfurane I (a—d) und die Vinyl-[ω-methoxycarbonyl-alkyl]-ketone II (a—d) durch Erhitzen unter Stickstoff auf 120° in Anwesenheit katalytischer Mengen wäßriger SO_2-Lösung zusammen.

Die Säuren IV (a—d), die in guter Ausbeute durch HUANG-MINLON-Reduktion von III (a—d) entstehen, zersetzen sich nach kurzer Zeit unter Dunkelfärbung. Zur Furanringspaltung benutzten wir eine Mischung aus gleichen Teilen Methanol und konz. Salzsäure und erhielten nach mehrstündigem Kochen aus IVc und IVd 8.11-Dioxo- bzw. 7.10-Dioxo-stearinsäuremethylester (Vc_2 bzw. Vd_2). Vc_1 und Vd_1 stellten wir dar aus IVc bzw. IVd durch Erhitzen mit Dioxan/konz. Salzsäure auf 85 bis 95°; ebenso 10.13-Dioxo- und 9.12-Dioxo-stearinsäure (Va bzw. Vb) aus IVa bzw. IVb.

TRIOXOSTEARINSÄUREN

Bei der Ringspaltung der Oxoester III (a—c) durch 6stdg. Kochen mit Methanol/konz. Salzsäure (1 : 1) erhielten wir ein Gemisch der Trioxostearinsäuren VII (a_1—c_1) mit ihren Methylestern VII (a_2—c_2), deren Trennung durch Stehenlassen mit 20-proz. Na_2CO_3-Lösung gelingt. Im Falle des Esters IIId entsteht nur 4.7.10-Trioxo-stearin-

säuremethylester (VII d_2), der durch Kochen mit Dioxan/konz. Salzsäure (1 : 1) i mäßiger Ausbeute die Säure VII d_1 liefert; ein besseres Ergebnis bringt der Ersa des Dioxans durch Aceton. Die Aceton/konz. Salzsäure-Mischung kann auch zu Gewinnung der Trioxostearinsäuren VII (a_1—c_1) aus ihren Methylestern dienen.

III(a-d) ⟶ $CH_3\text{-}(CH_2)_x\text{-}CO\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}(CH_2)_y\text{-}CO_2R$

VII(a-d)

a_1: x = 4, y = 5, R = H a_2: x = 4, y = 5, R = CH_3
b_1: x = 5, y = 4, R = H b_2: x = 5, y = 4, R = CH_3
c_1: x = 6, y = 3, R = H c_2: x = 6, y = 3, R = CH_3
d_1: x = 7, y = 2, R = H d_2: x = 7, y = 2, R = CH_3

STEARINSÄURE

Sämtliche Dioxo- und Trioxo-stearinsäuren überführten wir in Stearinsäure (IX). Hierbei schieden Methoden aus, die im alkalischen Medium arbeiten (Reduktio nach WOLFF-KISHNER oder HUANG-MINLON), da unerwünschte Ringschlüsse ei treten können. Auch die CLEMMENSEN-Reduktion führt bei Polyoxocarbonsäuren o nicht zum gewünschten Produkt[10]. Wir benutzten wie BUCHTA und Mitarbeiter[5b] die Methode der reduktiven Entschwefelung der rohen Methylester der Säuren V (a—d) und VIII (a—d) mit Hilfe von Raney-Nickel, der sich eine alkalische Verse fung anschließt.

V(a-d) ⟶ $CH_3\text{-}(CH_2)_x\text{-}C(S)(S)\text{-}(CH_2)_2\text{-}C(S)(S)\text{-}(CH_2)_y\text{-}CO_2H$

VI(a-d)

a: x = 4, y = 8 c: x = 6, y = 6
b: x = 5, y = 7 d: x = 7, y = 5

VII(a-d) ⟶ $CH_3\text{-}(CH_2)_x\text{-}C(S)(S)\text{-}(CH_2)_2\text{-}C(S)(S)\text{-}(CH_2)_2\text{-}C(S)(S)\text{-}(CH_2)_y\text{-}CO_2H$

VIII(a-d)

a: x = 4, y = 5 c: x = 6, y = 3
b: x = 5, y = 4 d: x = 7, y = 2

VI(a-d) ⟶ $CH_3\text{-}(CH_2)_{16}\text{-}CO_2H$ ⟵ VIII(a-d)

IX

Herrn Prof. Dr. A. STEINHOFER, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, der DEUTSCHEN FOR SCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE schulden wir für d Unterstützung dieser Arbeit aufrichtigen Dank.

[10] Siehe R. LUKEŠ und J. ŠROGL, Collect. czechoslov. Chem. Commun. **24**, 220 (1959) [C. A **53**, 9052 (1959)].

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

2-Alkyl-furane[11]

Allgemeine Vorschrift: In einem 2-*l*-Dreihalskolben (mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter) wird aus 18.1 g *Magnesiumspänen* und 0.75 Mol *Alkylbromid* in 250 ccm absol. Äther unter Zugabe von etwas Jod die Grignardlösung bereitet. Dazu läßt man unter Rühren die Lösung des aus 70 g Furfurylalkohol und 70 g PBr_3 erhaltenen *Furfurylbromids* in 700 ccm Äther tropfen. Der Äther beginnt leicht zu sieden, und durch Regulierung der Tropfgeschwindigkeit kann die Reaktion in Grenzen gehalten werden. Dann wird noch 30 Min. unter Rückfluß gekocht und anschließend 12 Stdn. stehengelassen. Anderntags wird das überschüssige Alkylmagnesiumbromid unter Eiskühlung mit gesättigter NH_4Cl-Lösung zersetzt. Man trennt die äther. Phase ab, wäscht mit Wasser neutral und trocknet über Na_2SO_4. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird i. Vak. unter Stickstoff fraktioniert. Die Ausbeuten beziehen sich immer auf 70 g Furfurylalkohol. Die reinen Verbindungen sind farblose, fruchtartig riechende Flüssigkeiten.

2-Pentyl-furan (Ia). — Ausbeute 20 g (20.5%); $Sdp._{12}$ 53—54°.

$C_9H_{14}O$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.27 H 10.31

2-Hexyl-furan (Ib). — Ausbeute 18.5 g (17%); $Sdp._{11}$ 68—69°.

$C_{10}H_{16}O$ (152.2) Ber. C 78.89 H 10.59 Gef. C 78.70 H 10.40

2-Heptyl-furan (Ic). — Ausbeute 28 g (23.5%); $Sdp._{11}$ 83—84°.

$C_{11}H_{18}O$ (166.2) Ber. C 79.46 H 10.92 Gef. C 79.65 H 11.14

2-Octyl-furan (Id). — Ausbeute 30 g (23.5%); $Sdp._{12}$ 103—104°.

$C_{12}H_{20}O$ (180.3) Ber. C 79.94 H 11.18 Gef. C 80.11 H 11.40

2-Alkyl-5-[3-oxo-ω-methoxycarbonyl-alkyl]-furane

Allgemeine Vorschrift: Die mit Hydrochinon stabilisierte *Vinylverbindung*, das *2-Alkylfuran* und die wäßr. SO_2-Lösung werden in einen 100-ccm-Kolben mit Rückflußkühler gegeben. Nachdem man die Apparatur mit Stickstoff gespült und auf den Kühler einen Stickstoff-Ballon gesetzt hat, wird im Ölbad 2 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach kurzer Zeit färbt sich das Gemisch dunkelrot. Dann gießt man in einen Claisenkolben, zieht die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe i. Vak. ab und destilliert den dunklen Rückstand im Hochvakuum.

2-Pentyl-5-[3-oxo-8-methoxycarbonyl-octyl]-furan (IIIa). — Aus 13.5 g *Vinyl-[ε-methoxycarbonyl-pentyl]-keton*[12] (IIa), 10 g *Ia* und 0.6 ccm wäßr. SO_2-Lösung werden 10 g (43%) gelbes Öl vom $Sdp._{0.01}$ 160—163° erhalten, das alsbald erstarrt. Zur Analyse wird 3mal aus Methanol umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 48—50°.

$C_{19}H_{30}O_4$ (322.4) Ber. C 70.77 H 9.38 Gef. C 70.94 H 9.22

2-Hexyl-5-[3-oxo-7-methoxycarbonyl-heptyl]-furan (IIIb). — 19 g *Vinyl-[δ-methoxycarbonyl-butyl]-keton*[12] (IIb), 18.5 g *Ib* und 1 ccm wäßr. SO_2-Lösung liefern 15.5 g (41%) farb-

[11] S. Lit.[7].

[12] Dissertation G. Heinz, Univ. Erlangen 1959.

loses Öl vom Sdp.$_{0.01}$ 159—160°, das im Kühlschrank zu farblosen Nadeln vom Schmp. 29.5—30° erstarrt. Zur Analyse wird noch 2mal i. Hochvak. destilliert.

$C_{19}H_{30}O_4$ (322.4) Ber. C 70.77 H 9.38 Gef. C 70.80 H 9.32

2-Heptyl-5-[3-oxo-6-methoxycarbonyl-hexyl]-furan (IIIc). — Aus 10.5 g *Vinyl-[γ-methoxycarbonyl-propyl]-keton*[13] (IIc), 11 g *Ic* und 1 ccm wäßr. SO_2-Lösung werden 10.5 g (49%) gelbes Öl vom Sdp.$_{0.01}$ 157—159° erhalten, das im Eisbad zu fast farblosen Kristallen vom Schmp. 29—30° erstarrt.

$C_{19}H_{30}O_4$ (322.4) Ber. C 70.77 H 9.38 Gef. C 70.70 H 9.23

2-Octyl-5-[3-oxo-5-methoxycarbonyl-pentyl]-furan (IIId). — 15 g *Vinyl-[2-methoxycarbonyl-äthyl]-keton*[13], 19 g *Id* und 2 ccm wäßr. SO_2-Lösung liefern 15 g (44%) gelbes Öl vom Sdp.$_{0.01}$ 147—148°, das im Eisbad zu gelblichen Kristallen vom Schmp. 26—27° erstarrt. Zur Analyse wird noch 3mal i. Hochvak. destilliert.

$C_{19}H_{30}O_4$ (322.4) Ber. C 70.77 H 9.38 Gef. C 70.94 H 9.26

2-Alkyl-5-[ω-carboxy-alkyl]-furane

Allgemeine Vorschrift: In einem 1-*l*-Rundkolben werden die *2-Alkyl-5-[3-oxo-ω-methoxycarbonyl-alkyl]-furane* in einer Mischung aus 80-proz. *Hydrazinhydrat*, Diäthylenglykol und *Ätznatron* gelöst. Man setzt ein Steigrohr auf und erhitzt $1^1/_2$ Stdn. auf 140—150° (Ölbad). Danach wird das Steigrohr entfernt und die Badtemperatur so schnell, wie es das schäumende Reaktionsgemisch zuläßt, auf 220° gesteigert. Bei dieser Temperatur hält man so lange, bis ein in die Lösung getauchtes Thermometer 195—200° anzeigt. Das Steigrohr wird wieder aufgesetzt und das Ölbad 3 Stdn. auf 210—220° erhitzt. Nach dem Erkalten versetzt man mit 230 ccm Wasser, kühlt auf 5° und säuert mit 6 *n* HCl vorsichtig an. Die Wasser/Diäthylenglykol-Mischung wird 3mal mit je 150 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Extrakte wäscht man mit 20-proz. NaCl-Lösung neutral und trocknet sie über Na_2SO_4. Der nach dem Abziehen des Äthers verbleibende Rückstand wird i. Hochvak. destilliert.

2-Pentyl-5-[8-carboxy-octyl]-furan (IVa). — Aus 13.5 g *IIIa*, 17 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat*, 115 ccm Diäthylenglykol und 5.3 g *NaOH* werden 8.5 g (70%) gelbliches Öl vom Sdp.$_{0.01}$ 162—164° erhalten, das zu farblosen Kristallen vom Schmp. 40—42° erstarrt.

$C_{18}H_{30}O_3$ (294.4) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.07 H 10.19

2-Hexyl-5-[7-carboxy-heptyl]-furan (IVb). — 16.5 g *IIIb*, 21 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat*, 140 ccm Diäthylenglykol und 7 g *NaOH* liefern 10 g (66%) gelbliches Öl vom Sdp.$_{0.01}$ 159°, das im Eisbad zu farblosen Kristallen vom Schmp. 27—29° erstarrt. Die Substanz färbt sich nach kurzer Zeit dunkel. Zur Analyse wird noch 2mal destilliert.

$C_{18}H_{30}O_3$ (294.4) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.39 H 10.22

2-Heptyl-5-[6-carboxy-hexyl]-furan (IVc). — Aus 27 g *IIIc*, 34 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat*, 230 ccm Diäthylenglykol und 11.5 g *NaOH* werden 18 g (71%) gelbes Öl vom Sdp.$_{0.01}$ 163—164° erhalten, das im Eisbad zu farblosen Kristallen vom Schmp. 39—41° erstarrt. Die Substanz zersetzt sich nach einiger Zeit unter Dunkelfärbung. Zur Analyse wird noch 2mal i. Hochvak. destilliert.

$C_{18}H_{30}O_3$ (294.4) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.30 H 10.03

[13] Dissertation W. BAYER, Univ. Erlangen 1958.

2-Octyl-5-[5-carboxy-pentyl]-furan (IVd). — 14.5 g *IIId*, 20 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat*, 125 ccm Diäthylenglykol und 6.1 g *NaOH* liefern 6.5 g (49%) gelbes Öl vom $Sdp._{0.005}$ 147 bis 148°. Beim Stehenlassen erstarrt das Destillat zu farblosen Kristallen vom Schmp. 29—31°, die sich bald unter Dunkelfärbung zersetzen. Zur Analyse wird noch 2mal i. Hochvak. destilliert.

$C_{18}H_{30}O_3$ (294.4) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.30 H 10.15

Dioxostearinsäuren

10.13-Dioxo-stearinsäure (Va). — In einem 500-ccm-Dreihalskolben (mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter) werden 70 ccm *konz. Salzsäure* auf 85—95° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Dazu läßt man unter Rühren eine Lösung von 8.5 g *IVa* in 170 ccm Dioxan tropfen. Hernach rührt man noch 10 Min., kühlt mit Eiswasser, saugt die ausgefallenen gelben Kristalle ab und wäscht sie gut mit Wasser*). Aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle erhält man farblose Kristalle; Ausbeute 3.8 g (42%). Zur Analyse wird noch 3mal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 98—99°.

$C_{18}H_{32}O_4$ (312.4) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.31 H 10.46

9.12-Dioxo-stearinsäure (Vb). — Man läßt die Lösung von 4 g *IVb* in 100 ccm Dioxan in 40 ccm auf 85—95° (Ölbad) erhitzte *konz. Salzsäure* tropfen und arbeitet analog Va weiter; Ausbeute 2.4 g (56%) Vb vom Schmp. 92—94°. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Methanol, das erste Mal unter Zusatz von Tierkohle, schmelzen die farblosen Kristalle bei 96.5—98° (Lit.[14] 95—96°).

$C_{18}H_{32}O_4$ (312.4) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.29 H 10.08

8.11-Dioxo-stearinsäuremethylester (Vc_2). — 17 g *IVc* werden in 350 ccm *Methanol/konz. Salzsäure* (1 : 1) gelöst und im Wasserbad 5 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen saugt man die ausgefallenen Kristalle ab und wäscht sie gut mit Wasser. Zur Trennung von Vc_2 von evtl. entstandener Säure Vc_1 wird mit 150 ccm 20-proz. Na_2CO_3-Lösung übergossen und 30 Min. stehengelassen. Man saugt die Na_2CO_3-Lösung ab und wäscht den zurückbleibenden Brei gut mit Wasser. Beim Ansäuern des Filtrats mit konz. Salzsäure scheiden sich nur Spuren der Säure Vc_1 ab. Nach dem Trocknen des Rohprodukts erhält man aus Petroläther (40—60°) 11 g (56.5%) Vc_2 vom Schmp. 52—54°. Man kristallisiert noch 2mal aus dem gleichen Lösungsmittel um; farblose Kristalle vom Schmp. 54—55°.

$C_{19}H_{34}O_4$ (326.5) Ber. C 69.90 H 10.50 Gef. C 69.91 H 10.36

8.11-Dioxo-stearinsäure (Vc_1). — 5 g *IVc* werden in 80 ccm Dioxan gelöst und unter Rühren in 40 ccm auf 85—95° (Ölbad) erhitzte *konz. Salzsäure* getropft. Man arbeitet analog Va weiter und erhält 3.5 g (66%) Vc_1 vom Schmp. 90—93°. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Methanol schmelzen die farblosen Kristalle bei 99—101°.

$C_{18}H_{32}O_4$ (312.4) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.46 H 10.47

7.10-Dioxo-stearinsäuremethylester (Vd_2). — 1.5 g *IVd* werden mit 30 ccm *Methanol/konz. Salzsäure* (1 : 1) 3 Stdn. gekocht. Man arbeitet analog Vc_2 auf und erhält aus Methanol

*) Zum Waschen wurde stets destilliertes Wasser verwendet.

14) J. Nichols und E. Schipper, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5705 (1958), und zwar S. 5709.

0.9 g (55%) Vd_2 vom Schmp. 58–60°. Nach weiterem 2maligem Umkristallisieren aus Methanol schmelzen die farblosen Kristalle bei 61–62°.

$C_{19}H_{34}O_4$ (326.5) Ber. C 69.90 H 10.50 Gef. C 70.08 H 10.44

7.10-Dioxo-stearinsäure (Vd_1). – 6.2 g *IVd* werden in 125 ccm Dioxan gelöst und unter Rühren in 50 ccm auf 85–95° (Ölbad) erhitzte *konz. Salzsäure* getropft. Man arbeitet analog Va weiter und erhält aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle 2.5 g (38%) Vd_1 in farblosen Kristallen vom Schmp. 96–97°. Es wird noch 2mal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 98–99°.

$C_{18}H_{32}O_4$ (312.4) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 69.30 H 10.00

Trioxostearinsäuren

7.10.13-Trioxo-stearinsäure ($VIIa_1$) und ihr *Methylester* ($VIIa_2$). – 8 g *IIIa* werden mit 30 ccm Methanol und 30 ccm *konz. Salzsäure* im Wasserbad 6 Stdn. gekocht. Man läßt 12 Stdn. stehen, saugt die ausgefallenen Kristalle ab und wäscht sie gut mit Wasser. Zur Trennung von Säure und Methylester übergießt man mit 150 ccm 20-proz. Na_2CO_3-Lösung und läßt 1 Stde. stehen. Dann wird abgesaugt und so lange mit 40° warmem Wasser gewaschen, bis beim Ansäuern des Filtrats mit konz. Salzsäure keine Fällung mehr erfolgt. Der auf der Nutsche zurückbleibende *Methylester* ($VIIa_2$) kristallisiert aus Methanol in farblosen Blättchen vom Schmp. 77–78.5°; Ausbeute 5.2 g (61.5%).

$C_{19}H_{32}O_5$ (340.5) Ber. C 67.03 H 9.47 Gef. C 67.18 H 9.53

Aus dem trüben Filtrat, in dem das Natriumsalz von $VIIa_1$ kolloidal gelöst ist, wird die *Säure* ($VIIa_1$) mit konz. Salzsäure ausgefällt; man erhält 0.7 g (8.5%), die nach 2maligem Umkristallisieren aus Methanol bei 114–116° schmelzen.

$C_{18}H_{30}O_5$ (326.4) Ber. C 66.23 H 9.26 Gef. C 66.35 H 9.19

Die 7.10.13-Trioxo-stearinsäure kann auch durch Verseifung ihres Methylesters erhalten werden: 5 g *VIIa*$_2$ werden in 85 ccm 40° warmem *Aceton* gelöst und mit 85 ccm *konz. Salzsäure* versetzt, wobei sich die Lösung braun färbt. Man läßt 30 Min. bei Raumtemperatur stehen und kühlt dann mit Eiswasser. Die ausgefallenen Kristalle werden mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert; Ausbeute 2.8 g (60%) vom Schmp. 113–115°. Mischschmp. 113–115°.

6.9.12-Trioxo-stearinsäure ($VIIb_1$) und ihr *Methylester* ($VIIb_2$). – 15.5 g *IIIb* werden mit 60 ccm *Methanol* und 60 ccm *konz. Salzsäure* 6 Stdn. gekocht und analog $VIIa_1$/$VIIa_2$ weiterverarbeitet. Man erhält 10.5 g (64%) *VIIb*$_2$, das zur Analyse 2mal aus Methanol umkristallisiert wird. Farblose Kristalle vom Schmp. 73–74°.

$C_{19}H_{32}O_5$ (340.5) Ber. C 67.03 H 9.47 Gef. C 67.30 H 9.54

Ausbeute an *VIIb*$_1$: 1.5 g (9.5%). Schmp. 115 116° (2mal aus Methanol).

$C_{18}H_{30}O_5$ (326.5) Ber. C 66.23 H 9.26 Gef. C 66.35 H 9.18

Die Säure wurde auch durch Verseifung ihres Methylesters erhalten: 3 g *VIIb*$_2$ werden in 50 ccm 40° warmem *Aceton* gelöst, mit 50 ccm *konz. Salzsäure* versetzt und analog der Darstellung von $VIIa_1$ aus $VIIa_2$ weiterverarbeitet. Ausbeute 1.3 g (45%) $VIIb_1$ vom Schmp. 113–115°; Mischschmp. 113–115°.

5.8.11-Trioxo-stearinsäure (VII c_1) und ihr *Methylester* (VII c_2). — 15.5 g *IIIc*, 60 ccm *Methanol* und 60 ccm *konz. Salzsäure* werden 6 Stdn. gekocht und analog VII a_1/VII a_2 weiterverarbeitet. Man erhält 13 g (79.5%) *VII c_2*. Zur Analyse wird 3mal aus Methanol umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 74—75°.

$C_{19}H_{32}O_5$ (340.5) Ber. C 67.03 H 9.47 Gef. C 67.17 H 9.36

Die anfallende 5.8.11-Trioxo-stearinsäure (VII c_1) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 119—121°; Ausbeute 0.5 g (3%). Sie wird noch 2mal aus Methanol umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 121—122.5°.

$C_{18}H_{30}O_5$ (326.4) Ber. C 66.23 H 9.26 Gef. C 66.09 H 9.47

Auch hier gelingt die Verseifung des Methylesters VII c_2 zur Säure VII c_1 mit Aceton/konz. Salzsäure.

4.7.10-Trioxo-stearinsäuremethylester (VII d_2). — 14.5 g *IIId*, 60 ccm *Methanol* und 60 ccm *konz. Salzsäure* werden 5 Stdn. gekocht. Dann verdampft man i. Vak. und trocknet den braunen Rückstand im Exsikkator über $CaCl_2$. Das Produkt wird mit 100 ccm 20-proz. Na_2CO_3-Lösung übergossen und 1 Stde. stehengelassen. Dann saugt man ab und wäscht gut mit Wasser. Beim Ansäuern des Filtrats mit konz. Salzsäure scheiden sich nur Spuren der Säure VII d_1 ab. Der Methylester VII d_2 wird 4mal aus Methanol umkristallisiert; farblose Blättchen vom Schmp. 76—77°. Ausbeute 8 g (52%).

$C_{19}H_{32}O_5$ (340.5) Ber. C 67.03 H 9.47 Gef. C 66.91 H 9.40

4.7.10-Trioxo-stearinsäure (VII d_1). — a) 2 g *VII d_2* werden mit 35 ccm *Dioxan* und 35 ccm *konz. Salzsäure* im Ölbad 15 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten saugt man die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht sie gut mit Wasser und unterwirft sie der Säure/Methylester-Trennung mit 20-proz. Na_2CO_3-Lösung. Die neben Spuren von unverändertem Methylester anfallende 4.7.10-Trioxo-stearinsäure (VII d_1) wird aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 119—121°. Ausbeute 0.5 g (26%). Zur Analyse wird noch 3mal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 122.5—123.5°.

$C_{18}H_{30}O_5$ (326.4) Ber. C 66.23 H 9.26 Gef. C 66.38 H 9.36

b) 4 g *VII d_2* werden in 40 ccm 40° warmem *Aceton* gelöst, mit 40 ccm *konz. Salzsäure* versetzt und analog der Verseifung des Esters VII a_2 (S. 84) weiterverarbeitet. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man 2.1 g (54%) VII d_1 vom Schmp. 118—121°; Mischschmp. 121—123°.

Dioxostearinsäuren-bis-äthylendithio-ketale und Trioxostearinsäuren-tris-äthylendithio-ketale

Allgemeine Vorschrift: Die Dioxo- und Trioxo-stearinsäuren werden jeweils mit der angegebenen Menge Dithioäthylenglykol versetzt. Nach Zugabe von BF_3-Ätherat tritt Erwärmung und Verflüssigung ein. Man läßt 12 Stdn. stehen, gibt dann etwa 50 ccm Petroläther (40—60°) zu dem hochviskosen Öl, saugt den nach einigen Stunden entstandenen dicken Kristallbrei ab, wäscht mit Petroläther (40—60°) und kristallisiert aus Petroläther (40—60°) um. Alle Verbindungen kristallisieren in farblosen, verfilzten Nadeln.

10.13-Dioxo-stearinsäure-bis-äthylendithio-ketal (VIa). — 2 g *Va*, 1.6 ccm *Dithioäthylenglykol* und 0.8 ccm BF_3-*ätherat* geben 2.3 g (77.5%) VIa. Es wird 3mal umkristallisiert; Schmp. 57—59°.

$C_{22}H_{40}O_2S_4$ (464.8) Ber. C 56.85 H 8.88 S 27.59 Gef. C 56.75 H 8.56 S 27.53

9.12-Dioxo-stearinsäure-bis-äthylendithio-ketal (VIb). — Aus 1.5 g *Vb*, 1.2 ccm *Dithioäthylenglykol* und 0.6 ccm BF_3-*ätherat* entstehen 1.5 g (68%) VIb. Zur Analyse wird 3mal umkristallisiert; Schmp. 54—56°.

$C_{22}H_{40}O_2S_4$ (464.8) Ber. C 56.85 H 8.88 S 27.59 Gef. C 56.70 H 8.70 S 27.58

8.11-Dioxo-stearinsäure-bis-äthylendithio-ketal (VIc). — 3 g Vc_1, 2.4 ccm *Dithioäthylenglykol* und 1.2 ccm BF_3-*ätherat* liefern 3.3 g (75%) VIc. Man kristallisiert 3mal um; Schmp. 72—74°.

$C_{22}H_{40}O_2S_4$ (464.8) Ber. C 56.85 H 8.88 S 27.59 Gef. C 57.02 H 8.66 S 27.41

7.10-Dioxo-stearinsäure-bis-äthylendithio-ketal (VId). — 1 g Vd_1, 0.8 ccm *Dithioäthylenglykol* und 0.4 ccm BF_3-*ätherat* geben 0.8 g (54%) VId. Es wird 2mal umkristallisiert. Schmp. 52—54°.

$C_{22}H_{40}O_2S_4$ (464.8) Ber. C 56.85 H 8.88 S 27.59 Gef. C 56.76 H 8.63 S 27.44

7.10.13-Trioxo-stearinsäure-tris-äthylendithio-ketal (VIIIa). — Aus 1 g $VIIa_1$, 1.5 ccm *Dithioäthylenglykol* und 0.6 ccm BF_3-*ätherat* entstehen 1.5 g (82%) VIIIa. Es wird 4mal umkristallisiert; Schmp. 79—80°.

$C_{24}H_{42}O_2S_6$ (555.0) Ber. C 51.94 H 7.63 S 34.67 Gef. C 51.88 H 7.46 S 34.40

6.9.12-Trioxo-stearinsäure-tris-äthylendithio-ketal (VIIIb). — 1.2 g $VIIb_1$, 1.2 ccm *Dithioäthylenglykol* und 0.6 ccm BF_3-*ätherat* geben 1.2 g (59%) VIIIb. Man kristallisiert 3mal um; Schmp. 73.5—75.5°.

$C_{24}H_{42}O_2S_6$ (555.0) Ber. C 51.94 H 7.63 S 34.67 Gef. C 52.24 H 7.72 S 34.37

5.8.11-Trioxo-stearinsäure-tris-äthylendithio-ketal (VIIIc). — 1.3 g $VIIc_1$, 1.3 ccm *Dithioäthylenglykol* und 0.65 ccm BF_3-*ätherat* liefern 1.9 g (84.5%) VIIIc. Zur Analyse wird 2mal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 121—123°.

$C_{24}H_{42}O_2S_6$ (555.0) Ber. C 51.94 H 7.63 S 34.67 Gef. C 51.94 H 7.72 S 34.47

4.7.10-Trioxo-stearinsäure-tris-äthylendithio-ketal (VIIId). — Aus 1.5 g $VIId_1$, 1.5 ccm *Dithioäthylenglykol* und 0.75 ccm BF_3-*ätherat* entstehen 2.2 g (86%) VIIId. Es wird 3mal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 88—89°.

$C_{24}H_{42}O_2S_6$ (555.0) Ber. C 51.94 H 7.63 S 34.67 Gef. C 51.91 H 7.71 S 33.95

Stearinsäure

Stearinsäure aus VIa. — 1.9 g *VIa* werden mit 150 ccm *Methanol* + 8 ccm *konz. Schwefelsäure* im Wasserbad 5 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wird in 150 ccm Wasser gegossen und 3mal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Die äther. Auszüge werden mit 5-proz. $NaHCO_3$-Lösung und mit 20-proz. NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers bleibt der rohe Methylester von IX als Öl zurück, das in 60 ccm Benzol + 60 ccm Methanol gelöst wird. Man gibt 60 ccm einer frisch bereiteten,

dickflüssigen, methanol. Suspension von *Raney-Nickel* hinzu und erhitzt 8 Stdn. zum Sieden (Wasserbad), dekantiert, filtriert vom Nickelschlamm ab und kocht diesen 3mal mit je 150 ccm Methanol aus. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel hinterbleibt der *Stearinsäuremethylester*, der durch 5stdg. Kochen mit 100 ccm 10-proz. methanol. NaOH verseift wird. Man destilliert das Methanol ab und schlämmt das *Natriumstearat* in Wasser auf. Die trübe Lösung wird mit 6*n* HCl angesäuert und gut durchgeschüttelt. Die *Stearinsäure* scheidet sich an der Oberfläche in Flocken ab, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und aus Petroläther (40—60°) umkristallisiert werden; Ausbeute 0.8 g (66.5%). Zur Analyse wird 2mal aus Methanol und 1mal aus Petroläther (40—60°) umkristallisiert; farblose, glänzende Schuppen vom Schmp. 70.5—71.5° (Lit. 70.5°[15], 69.9°[16]).

$C_{18}H_{36}O_2$ (284.5) Ber. C 75.99 H 12.76 Gef. C 75.96 H 12.49

Tabelle 1. Stearinsäure aus Thioketalen der dargestellten Dioxo- und Trioxostearinsäuren durch reduktive Entschwefelung analog voranstehender Vorschrift. Ber. C 75.99 H 12.76

Thioketal	Ausbeute	Schmp.	Analyse Gef. C	H
VIa	67%	70.5—71.5°	75.96	12.49
VIb	47	71—72°	76.19	12.65
VIc	67	71—72°	76.29	12.53
VId	59	71°	76.02	12.46
VIIIa	71	69—70.5°	75.61	12.98
VIIIb	92	70—72°	76.31	12.58
VIIIc	82	70.5—71°	76.15	12.36
VIIId	73	69—70°	76.37	12.73

15) J. C. Smith, J. chem. Soc. [London] **1936**, 626.
16) F. Francis und F. J. E. Collins, J. chem. Soc. [London] **1936**, 137, und zwar S. 141.

[217/64]

Sonderdruck aus

JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

Liebigs Ann. Chem. **687**, 161–166 (1965)

Über die Darstellung langkettiger Carbonsäuren
unter Verwendung von Vinyl-ω-carbalkoxyalkyl-ketonen, VI

Arachinsäure und Nonacosansäure

von *Emil Buchta* und *Christian Huhn*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Verlag Chemie · GmbH · Weinheim/Bergstr.

Über die Darstellung langkettiger Carbonsäuren
unter Verwendung von Vinyl-ω-carbalkoxyalkyl-ketonen, VI[1]

Arachinsäure und Nonacosansäure

von *Emil Buchta**) und *Christian Huhn*[2]

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 19. März 1965

Aus 2-Octyl-furan (**1a**) und Vinyl-[δ-methoxycarbonyl-butyl]-keton (**2a**) entsteht 2-Octyl-5-[3-oxo-7-methoxycarbonyl-heptyl]-furan (**3a**), das zur Säure **3b** verseift wird. Durch hydrolytische Ringöffnung erhält man daraus 6.9.12-Trioxo-arachinsäure (**4a**), die über **5a** in Arachinsäure (**6a**) umgewandelt wird. — Aus 2-Undecyl-furan (**1b**) und Vinyl-[ω-methoxycarbonyl-decyl]-keton (**2b**) entsteht über analoge Zwischenstufen Nonacosansäure (**6c**).

Nach unserem Verfahren zur Darstellung langkettiger Mono- und Dicarbonsäuren erhält man letztere aus den Addukten von Vinyl-[ω-alkoxycarbonyl-alkyl]-ketonen mit Malonestern bzw. monosubstituierten Malonestern[3] sowie mit Furan und Pyrrol[4]. Die Molekülgröße der Monocarbonsäuren ergibt sich aus dem Alkyl-Rest im 2-Alkyl-furan und dem Alkoxycarbonylalkyl-Rest in der Vinylverbindung, die zur substituierenden Addition verwendet werden[1,5,6].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Darstellung von zwei Monocarbonsäuren.

Arachinsäure

Zur Darstellung der C_{20}-Säure vereinigten wir 2-Octyl-furan (**1a**) und Vinyl-[δ-methoxycarbonyl-butyl]-keton (**2a**) unter der Katalyse wäßriger SO_2-Lösung zu 2-Octyl-5-[3-oxo-7-methoxycarbonyl-heptyl]-furan (**3a**). Durch Verseifung entsteht die

*) Herrn Professor Dr. *A. Steinhofer*, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, aus Anlaß des 100jährigen Firmenjubiläums gewidmet.

1) 5. Mitteilung: *E. Buchta* und *Ch. Huhn*, Liebigs Ann. Chem. **686**, 77 (1965).

2) Teil der Dissertation *Ch. Huhn*, Univ. Erlangen-Nürnberg 1964; s. auch Vortrag von *E. Buchta* im Institut für Organische Chemie der Universität Iaşi (Rumänien) am 13. 9. 1963.

3) *E. Buchta*, *W. Bayer* und *G. Heinz*, Naturwissenschaften **45**, 439 (1958); Teil der Dissertationen *W. Bayer* bzw. *G. Heinz*, Univ. Erlangen 1958 bzw. 1959.

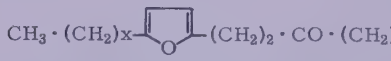
4) *E. Buchta* und *W. Bayer*, Naturwissenschaften **46**, 14 (1959); Dissertation *W. Rein*, Univ. Erlangen 1960.

5) *E. Buchta* und *F. Fuchs*, Naturwissenschaften **48**, 454 (1961).

6) *E. Buchta* und *F. Fuchs*, Liebigs Ann. Chem. **655**, 81 (1962).

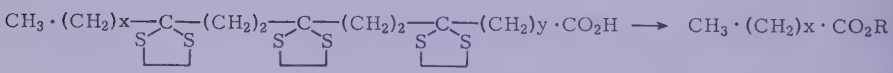
Säure **3b**, welche beim Erhitzen in Dioxan/konz. Salzsäure 6.9.12-Trioxo-arachinsäure (**4a**) liefert. Die Kondensation von **4a** mit Dithioäthylenglykol in Gegenwart von BF_3-ätherat führt zur Säure **5a**; deren roher Methylester wird mit Raney-Nickel in Benzol/Methanol entschwefelt. Durch Verseifung des rohen Arachinsäuremethylesters mit 5-proz. methanol. Kalilauge erhält man die *Arachinsäure* (**6a**).

1a: x = 7; **b**: x = 10 **2a**: y = 4; **b**: y = 10



3a: x = 7, y = 4, R = CH_3; **b**: x = 7, y = 4, R = H;
c: x = 10, y = 10, R = CH_3; **d**: x = 10, y = 10, R = H

4a: x = 7, y = 4, R = H; **b**: x = 10, y = 10, R = CH_3;
c: x = 10, y = 10, R = H



5a: x = 7, y = 4; **b**: x = 10, y = 10

6a: x = 18, R = H
b: x = 27, R = CH_3
c: x = 27, R = H

Nonacosansäure

Für den Aufbau der C_{29}-Säure benutzten wir aus Decylmagnesiumbromid und α-Furfurylbromid gewonnenes 2-Undecyl-furan (**1b**) und Vinyl-[ω-methoxycarbonyl-decyl]-keton (**2b**), das analog Lit.[7] dargestellt wird. Decan-dicarbonsäure-(1.10), die aus Cyclododecatrien-(1.5.9) gut zugänglich ist[8], wird nach *Signer* und *Sprecher*[9] in den Monomethylester übergeführt. Mit Thionylchlorid wird daraus das Methylesterchlorid gebildet, das mit Äthylen (unter Zusatz von wasserfreiem $AlCl_3$) 13-Chlor-1-methoxycarbonyl-tridecanon-(11) ergibt, aus dem mit Triäthylamin Chlorwasserstoff eliminiert wird.

Das aus **1b** und **2b** bei 140–150° in Anwesenheit katalytischer Mengen wäßriger SO_2-Lösung erhaltene 2-Undecyl-5-[3-oxo-13-methoxycarbonyl-tridecyl]-furan (**3c**)

[7] Teil der Dissertationen *W. Bayer* bzw. *G. Heinz*, Univ. Erlangen 1958 bzw. 1959.
[8] Vgl. *G. Wilke*, Angew. Chem. **75**, 10 (1963), und zwar S. 20.
[9] *R. Signer* und *P. Sprecher*, Helv. chim. Acta **30**, 1001 (1947).

liefert beim Erhitzen mit Methanol/konz. Salzsäure 12.15.18-Trioxo-nonacosansäure-methylester (**4b**) und mit einer methanolischen Lösung von $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ die Säure **3d**. Mit Dioxan/konz. Salzsäure wird daraus die dem Ester **4b** zugrunde liegende Säure **4c** gebildet, aus der über **5b** und **6b** Nonacosansäure (**6c**) entsteht.

Herrn Prof. Dr. *A. Steinhofer*, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *van't Hoff-Stiftung* danken wir für die Unterstützung der Arbeit. Herrn Prof. Dr. *H. Hellmann*, Chemische Werke Hüls, gilt unser Dank für die Überlassung von Decandicarbonsäure-(1.10).

Beschreibung der Versuche

Die *Schmelzpunkte* sind unkorrigiert.

2-Octyl-5-[3-oxo-7-methoxycarbonyl-heptyl]-furan (**3a**). — In einem 100-ccm-Kolben mit Rückflußkühler werden 30 g *2-Octyl-furan*[1] (**1a**), 28.3 g mit Hydrochinon stabilisiertes *Vinyl-[δ-methoxycarbonyl-butyl]-keton*[7] (**2a**) und 2 ccm wäßrige SO_2-Lösung unter Stickstoff 2 Stdn. im Ölbad auf 130—140° erhitzt. Dann gießt man in einen Claisenkolben, zieht die nicht umgesetzten Ausgangsstoffe i. Vak. ab und destilliert den Rückstand i. Hochvak. Man erhält 16.5 g (18.5%) gelbliches Öl vom $Sdp._{0.01}$ 162—164°, das für die Analyse noch 3mal i. Hochvak. destilliert wird.

$C_{21}H_{34}O_4$ (350.5) Ber. C 71.96 H 9.78 Gef. C 71.61 H 9.72

2-Octyl-5-[3-oxo-7-carboxy-heptyl]-furan (**3b**). — 7 g **3a** werden in 100 ccm 5-proz. methanol. *KOH*-Lösung 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten gießt man in 200 ccm Wasser, säuert unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure an, nimmt den ausgefallenen Niederschlag in Äther auf und extrahiert die wäßrig-methanol. Phase 2mal mit Äther. Die vereinigten äther. Lösungen werden mit 20-proz. NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der feste Rückstand aus Petroläther (40—60°) umkristallisiert; Ausbeute 5.5 g (82%). Es wird noch 3mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert, davon 1 mal unter Zusatz von Tierkohle; farblose Kristalle vom Schmp. 67—69°.

$C_{20}H_{32}O_4$ (336.5) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.43 H 9.52

6.9.12-Trioxo-arachinsäure (**4a**). — In einem 500-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter) läßt man zu 55 ccm *konz. Salzsäure* bei 85 -95° unter Rühren 5.5 g **3b** in 140 ccm Dioxan tropfen. Dann hält man noch 20 Min. bei 90°, kühlt mit Eiswasser, saugt die ausgefallenen gelben Kristalle ab und wäscht sie gut mit dest. Wasser. Aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle erhält man 2 g (34.5%) farblose Kristalle. Zur Analyse wird noch 3mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; Schmp. 120 -121°.

$C_{20}H_{34}O_5$ (354.5) Ber. C 67.76 H 9.67 Gef. C 67.70 H 9.40

6.9.12-Trioxo-arachinsäure-tris-äthylendithio-ketal (**5a**). — 1.5 g **4a** werden mit 1.3 ccm *Dithioäthylenglykol* durchfeuchtet. Nach Zugabe von 0.65 ccm BF_3-*ätherat* tritt unter starker Erwärmung Verflüssigung ein. Man läßt 12 Stdn. stehen und versetzt dann das hochviskose Öl

mit 30 ccm Petroläther (40—60°). Nach einigen Stdn. ist ein dicker Kristallbrei entstanden, der abgesaugt und mit Petroläther (40—60°) gewaschen wird. Aus Petroläther (40—60°) erhält man **5a** in farblosen Kristallen; Ausbeute 2.2 g (89%). Zur Analyse wird noch 3mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; Schmp. 69—72°.

$C_{26}H_{46}O_2S_6$ (583.0) Ber. C 53.56 H 7.95 S 33.00 Gef. C 53.64 H 8.03 S 33.10

Arachinsäure (**6a**). — In einem 250-ccm-Rundkolben werden 2.1 g **5a** mit 100 ccm *Methanol* + 5 ccm *konz. Schwefelsäure* 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird in 200 ccm Wasser gegossen. Man erhält eine milchige Flüssigkeit, die 4mal mit je 100 ccm Äther extrahiert wird. Die vereinigten äther. Auszüge werden nacheinander mit 5-proz. $NaHCO_3$-Lösung und 20-proz. NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt der *Methylester von* **5a** als gelbes Öl zurück, das in 100 ccm Benzol + 100 ccm Methanol gelöst wird. Man gibt 60 ccm einer frisch bereiteten, dickflüssigen, methanol. Suspension von *Raney-Nickel* hinzu, erhitzt 8 Stdn. unter Rückfluß, dekantiert, filtriert vom Nickelschlamm ab und kocht diesen 3mal mit je 100 ccm Methanol aus. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel verbleibt der *Arachinsäuremethylester*, der sofort durch 3stdg. Kochen mit 100 ccm 5-proz. methanol. *KOH*-Lösung verseift wird. Man destilliert das Methanol ab und schlämmt das *Kaliumarachinat* in dest. Wasser auf. Die trübe Lösung scheidet beim Ansäuern mit *konz. Salzsäure* Flocken ab, die in Äther aufgenommen, mit 20-proz. NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet werden. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und die zurückbleibende *Arachinsäure* (**6a**) aus Methanol umkristallisiert; Ausbeute 0.7 g (62.5%). Zur Analyse kristallisiert man noch 3mal aus dem gleichen Lösungsmittel um; farblose Kristalle vom Schmp. 75—77° (Lit.[10] 76.1—76.3°).

$C_{20}H_{40}O_2$ (312.5) Ber. C 76.86 H 12.90 Gef. C 77.12 H 12.73

2-Undecyl-furan (**1b**). — Die Darstellung geschieht analog Lit.[1] durch Umsetzung der Grignard-Lösung von 18.1 g *Magnesiumspänen* + 175 g *Decylbromid* (in 300 ccm absol. Äther) mit aus 70 g Furfurylalkohol und 70 g PBr_3 erhaltenem *α-Furfurylbromid* in 700 ccm Äther. Farblose, fruchtartig riechende Flüssigkeit vom $Sdp._{12}$ 143—144°; Ausbeute 35.5 g (16%, bez. auf 70 g Furfurylalkohol).

$C_{15}H_{26}O$ (222.4) Ber. C 81.02 H 11.79 Gef. C 80.96 H 11.64

Vinyl-[ω-methoxycarbonyl-decyl]-keton (**2b**). — In einem 500-ccm-Rundkolben läßt man 44 g *Decan-dicarbonsäure-(1.10)-monomethylester* und 215 g $SOCl_2$ 16 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß stehen, kocht danach 1 Stde. unter Rückfluß und entfernt i. Vak. das überschüssige $SOCl_2$. Zur Reinigung wird an der Ölpumpe, der ein mit NaOH beschicktes Rohr vorgeschaltet ist, fraktioniert. Gelbes Öl vom $Sdp._{0.03}$ 132—134°, das im Kühlschrank zu gelben Kristallen erstarrt, die bei Raumtemperatur wieder schmelzen; Ausbeute 35 g (74%) *Decan-dicarbonsäure-(1.10)-methylesterchlorid*.

In einem 500-ccm-Dreihalskolben (Tropftrichter, Anschützaufsatz und Thermometer) läßt man zu 60 g gepulvertem, wasserfreiem $AlCl_3$ und 150 ccm trockenem $CHCl_3$ unter Rühren 59 g *Esterchlorid* in 150 ccm trockenem $CHCl_3$ innerhalb 1 Stde. tropfen (Innentemperatur 25—30°). Nach Zugabe von etwas Hydrochinon wird unter kräftigem Rühren *Äthylen* einge-

[10] *W. Bleyberg* und *H. Ulrich*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2504 (1931), und zwar S. 2511.

leitet (Innentemperatur 30—35°). Nach 20 Min. ist die Gasaufnahme beendet. Der dunkel gefärbte Kolbeninhalt wird 12 Stdn. stehengelassen und dann auf ein Gemisch aus 400 g Eis + 50 ccm konz. Salzsäure gegossen. Man trennt die wäßr. Phase ab, extrahiert sie 3mal mit je 100 ccm $CHCl_3$, wäscht die vereinigten organischen Lösungen nacheinander mit verd. Salzsäure, gesätt. $NaHCO_3$-Lösung, verd. Salzsäure und 20-proz. NaCl-Lösung neutral, trocknet über Na_2SO_4, zieht das $CHCl_3$ i. Vak. ab, schüttelt das zurückbleibende rote Öl 2mal mit je 30 ccm Petroläther (40—60°) aus und destilliert den Rückstand i. Vak. unter Stickstoff. Die bei 145—155°/0.1 Torr nach anfänglich starker HCl-Entwicklung übergehende Flüssigkeit wird in einem mit etwas Hydrochinon beschickten Kölbchen aufgefangen; Ausbeute 41 g (63%) *13-Chlor-1-methoxycarbonyl-tridecanon-(11)*. Dazu werden unter öfterem Schütteln in kleinen Anteilen 15 ccm *Triäthylamin* gegeben, wobei sich Triäthylamin-hydrochlorid abscheidet. Man läßt 2 Stdn. stehen und erwärmt dann unter Stickstoff 20 Min. im Wasserbad auf 40°. Nach dem Erkalten werden 80 ccm Wasser zugegeben und die gebildeten Schichten getrennt; die wäßr. Phase wird 3mal mit je 70 ccm Äther extrahiert. Das zuerst abgetrennte Öl vereinigt man mit den Ätherauszügen, befreit die organische Phase durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure von überschüss. Triäthylamin, wäscht mit 10-proz. $(NH_4)_2SO_4$-Lösung neutral und trocknet über Na_2SO_4. Die nach dem Abziehen des Äthers verbleibende rote Flüssigkeit wird nach Zusatz von Hydrochinon unter Stickstoff destilliert. Ausbeute 25 g (70%) rohes **2b** als gelbliches Öl vom $Sdp._{0.01}$ 122—124°, das mit Hydrochinon stabilisiert wird und für die nachfolgende Umsetzung genügend rein ist.

2-Undecyl-5-[3-oxo-13-methoxycarbonyl-tridecyl]-furan (**3c**). — Analog **3a** erhält man aus 35 g *2-Undecyl-furan* (**1b**), 20 g mit Hydrochinon stabilisiertem **2b** und 2 ccm wäßriger SO_2-Lösung nach 8 Stdn. bei 140—150° und Abdestillieren der nicht umgesetzten Ausgangsstoffe 11.5 g (21%) **3c**. Man kristallisiert 3mal aus Methanol um; farblose Kristalle vom Schmp. 54—56°.

$C_{30}H_{52}O_4$ (476.7) Ber. C 75.58 H 11.00 Gef. C 75.95 H 10.92

2-Undecyl-5-[3-oxo-13-carboxy-tridecyl]-furan (**3d**). — 1.1 g **3c** in 70 ccm heißem Methanol und 2 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ in 50 ccm Methanol werden 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei nach kurzer Zeit die Lösung trüb wird. Man saugt das *Ba-Salz von* **3d** heiß ab, wäscht gut mit dest. Wasser, suspendiert es in 70 ccm Dioxan, versetzt mit 70 ccm $2n\ H_2SO_4$ und schüttelt 5 Stdn. auf der Maschine. Dann extrahiert man 3mal mit je 100 ccm Äther, wäscht 2mal mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird zum zurückbleibenden Dioxan so lange dest. Wasser gegeben, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Man saugt ab, trocknet die gelben Kristalle im Exsikkator über $CaCl_2$ und erhält aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle farblose Kristalle vom Schmp. 77—79°; Ausbeute 0.9 g (84%). Zur Analyse wird noch 3mal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 78—79.5°.

$C_{29}H_{50}O_4$ (462.7) Ber. C 75.28 H 10.89 Gef. C 75.21 H 10.65

12.15.18-Trioxo-nonacosansäuremethylester (**4b**). — 1 g **3c** wird in 40 ccm Methanol + 30 ccm *konz. Salzsäure* gelöst und 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann kühlt man im Eisbad, saugt die ausgefallenen dunklen Kristalle ab, wäscht gut mit dest. Wasser und trocknet im Exsikkator über KOH. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 96—98°; Ausbeute 0.55 g (53%). Es wird noch 3mal aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert; Schmp. 98—99.5°.

$C_{30}H_{54}O_5$ (494.7) Ber. C 72.83 H 11.00 Gef. C 72.88 H 11.22

12.15.18-Trioxo-nonacosansäure (**4c**). — 5 g **3d** werden in 1.4 *l* Dioxan/*konz. Salzsäure* (1 : 1) heiß gelöst und 3 Stdn. im siedenden Wasserbad gehalten. Nach dem Erkalten saugt man die ausgefallenen Kristalle ab und kristallisiert aus Dioxan um; Ausbeute 2.7 g (52%). Zur Analyse wird noch 3 mal aus Dioxan umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 128—132°.

$C_{29}H_{52}O_5$ (480.7) Ber. C 72.45 H 10.90 Gef. C 72.42 H 10.96

12.15.18-Trioxo-nonacosansäure-tris-äthylendithio-ketal (**5b**). — 2 g **4c** werden mit 1.25 ccm *Dithioäthylenglykol* gut durchmischt. Dann gibt man 0.6 ccm BF_3-*ätherat* hinzu, wobei sich das Gemisch stark erwärmt. Nach 24 Stdn. versetzt man mit 30 ccm Petroläther (40—60°) und läßt 8 Stdn. im Kühlschrank stehen. Es hat sich ein dicker Kristallbrei gebildet, der abgesaugt und mit eiskaltem Petroläther (40—60°) gut gewaschen wird. Aus Petroläther (40—60°) erhält man 2.5 g (84.5%) **5b** vom Schmp. 48—50°. Man kristallisiert noch 3 mal aus dem gleichen Lösungsmittel um; farblose Kristalle vom Schmp. 54—56°.

$C_{35}H_{64}O_2S_6$ (709.3) Ber. C 59.27 H 9.12 S 27.13 Gef. C 59.34 H 9.25 S 27.00

Nonacosansäuremethylester (**6b**). — Man löst 2.2 g **5b** in 30 ccm *Methanol* + 5 ccm *konz. Schwefelsäure* + 100 ccm $CHCl_3$ und kocht 18 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird in 100 ccm Wasser gegossen, die wäßr. Phase 2 mal mit je 50 ccm $CHCl_3$ extrahiert, die organische Schicht nacheinander mit 5-proz. $NaHCO_3$-Lösung und 20-proz. NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach dem Abdestillieren von $CHCl_3$ i. Vak. verbleibende gelbe Öl erstarrt beim Stehenlassen im Kühlschrank; es schmilzt jedoch so tief, daß es beim Umkristallisieren immer flüssig anfällt. — Zur Entschwefelung wird der rohe *Methylester von* **5b** in 100 ccm Benzol + 100 ccm Methanol gelöst, mit 80 ccm einer frisch bereiteten, dickflüssigen, methanol. Suspension von *Raney-Nickel* versetzt und 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann dekantiert man, filtriert vom Nickelschlamm ab und kocht diesen 3 mal mit je 100 ccm Benzol aus. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. wird der Rückstand aus Methanol/Benzol (1 : 1) umkristallisiert; 0.95 g (63.5%) farblose Kristalle. Es wird noch 3 mal aus Methanol/Benzol (2 : 1) umkristallisiert; Schmp. 69.5—71° (Lit.[11] 68.8°).

$C_{30}H_{60}O_2$ (452.8) Ber. C 79.57 H 13.36 Gef. C 79.88 H 13.14

Nonacosansäure (**6c**). — 0.5 g **6b** in 100 ccm Benzol und 1 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ in 50 ccm Methanol werden 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Weiterverarbeitung geschieht analog **3d**. Nach dem Abdestillieren des Äthers scheidet sich **6c** beim Erkalten ab; Ausbeute 0.3 g (62.5%). Zur Analyse wird 3 mal aus Dioxan umkristallisiert; farblose Kristalle vom Schmp. 91—92° (Lit.[11] 90.3°).

$C_{29}H_{58}O_2$ (438.8) Ber. C 79.38 H 13.33 Gef. C 79.23 H 13.57

[11] *F. Francis* und *S. H. Piper*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 577 (1939). [45/65]

L e b e n s l a u f

Am 3o. Oktober 1934 wurde ich, Paul Christian Huhn, als Sohn des Verwaltungsangestellten Paul Huhn und seiner Ehefrau Gerda geb. Sethmacher in Pirna-Rottwerndorf geboren. Nach dem Besuch der Volksschule Pirna-Rottwerndorf von 1941 - 1949 trat ich 1949 in die Kreisoberschule Pirna ein, an der ich im Juni 1953 die Reifeprüfung ablegte. Nach zweijähriger Tätigkeit als Hilfslaborant im Sächsischen Kunstseidenwerk Pirna siedelte ich 1955 in die Bundesrepublik über.

Nach bestandener "Ergänzungsprüfung für die Inhaber von Reifezeugnissen aus der SBZ" begann ich im WS 1955/56 das Chemiestudium an der Universität Erlangen. Dort legte ich im Januar 1959 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Januar 1961 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Im April 1961 begann ich die vorliegende Arbeit, die im Dezember 1963 experimentell abgeschlossen wurde.